



# 비소와 철 동시제거를 위한 Fe-GAC와 GAC로 충진된 컬럼

## Column filled with Fe-GAC and GAC to remove both As(V) and Fe(III)

이용수·도시현·홍성호\*

Yong-Soo Lee·Si-Hyun Do·Seong-Ho Hong\*

송실대학교 화학공학과

Department of Chemical engineering, Soongsil University

### ABSTRACT

First of all, Fe or/and Mn immobilized granular activated carbons (Fe-GAC, Mn-GAC, (Fe, Mn)-GAC) were synthesized and tested to remove arsenate (As(V)). The results in batch test indicated that Fe-GAC removed As(V) effectively, even though the surface area of Fe-GAC was reduced largely. Moreover, adsorption isotherm test indicated that the experimental data fit well with Langmuir model and the maximum adsorption capacity ( $q_{max}$ ) of Fe-GAC for As(V) was  $3.49 \text{ mg g}^{-1}$ , which was higher than GAC ( $2.24 \text{ mg g}^{-1}$ ). In column test, the simulated water, which consisted of As(V), Fe(III), Mn(II) and Ca(II) in tap water, was used. Fe-GAC column with 1 hr of pre-washing time treated As(V) effectively while GAC column removed Fe(III) better than Fe-GAC column. Moreover, the increasing pre-washing time from 1 to 9 hour in Fe-GAC column enhanced Fe(III) removal with little negative impact of As(V) removal. Mostly, the column filled with Fe-GAC and GAC (i.e. the mass ratio of Fe-GAC:GAC = 2:8) showed the higher treatability of both As(V) and Fe(III), even it operated with 1 hr pre-washing time.

**Key words:** Adsorption, Arsenate, Fe-GAC, Fe-GAC + GAC column, Iron

**주제어:** 흡착, 비소, 철고정활성탄, Fe-GAC, 철

## 1. 서 론

비소(As, arsenic)는 강한 독성을 가진 발암 물질로 비소를 함유한 물을 섭취 할 경우 단기적으로 구토, 설사 등을 유발할 수 있고, 만성 노출 시에는 각종 암, 피부, 순환기 그리고 신경 관련된 질환을 야기할 수 있다(Alonso et al., 2014; Vibol et al., 2015). 비소는 자연적으로 광물의 풍화작용, 화산분출 등으로 발생할 수 있으며, 인위적으로는 광산 활동, 토양매립폐기물, 농약사용에 의해 발생한다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 특히, 캄보디아를 포함한 동남아시아 지역의

지하수의 비소오염이 심각한데(Brammer and Ravenscroft, 2009; Poly et al., 2008), 캄보디아의 경우, 지하수의 비소 농도는 최대  $1 \text{ mg/L}$ 까지 검출되고 있다(RDIC, Resource Development International-Cambodia, 2015년 자료). 또한, 국내 폐 금속광산의 주변지역 135개 지점 중 49개의 지하수에도 먹는물 기준( $0.01 \text{ mg/L}$ )을 초과한 사례가 보고되었다(Lee, 2002).

지하수 및 지표수에 존재하는 비소는 전기투석, 활성알루미나, 이온교환 그리고 역삼투압 등 다양한 기술로 처리가 가능하며(EPA, 2003), 최근에는 개발도상국에 적합한 적정기술 개발 및 적용에 대한 필요성이 부각되고 있다(Jadhav et al., 2015; Jain and Singh, 2012). 특히, 모래를 이용한 여과기술은 현재 개발도

Received 3 December 2015, revised 3 February 2016, accepted 4 February 2016.

\*Corresponding author: Seong-Ho Hong (E-mail:shong@ssu.ac.kr)

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

상국에 가장 널리 보급된 수처리 기술중의 하나로, 비소제거에도 적용되고 있다(Ruiping et al., 2009; Gupta et al., 2005). Chang et al.(2005)은 다양한 조건(코팅온도, 코팅시간 그리고 철 주입농도)에 따른 철코팅 모래(ICS, iron-coated sand)를 제조하여 이를 이용한 비소(V)제거 실험을 수행하였다. 또한, Lee et al.(2009)은 넓은 비표면적과 다양한 크기의 기공을 가진 입상활성탄에 철을 코팅하여 만든 철코팅 활성탄(FOCG, Fe oxide coated granular activated carbon)을 적용하여 높은 비소 흡착제거가 가능함을 보였다.

본 연구는 다양한 개질활성탄(철고정활성탄(Fe-GAC, Fe immobilized GAC), 망간고정 활성탄(Mn-GAC, Mn immobilized GAC), 그리고 철망간고정활성탄((Fe,Mn)-GAC))을 제조하여 회분식반응기로 비소제거율이 우수한 개질활성탄을 선정하였으며, 선정된 개질활성탄을 충전하여 연속실험을 수행하였다. 연속실험은 비소를 포함하여 음용수 기준을 초과하는 철, 망간, 칼슘을 인위적으로 주입한 수돗물을 원수로 사용하였으며 비소, 철, 망간, 칼슘, 용존유기물(DOC, dissolved organic carbon) 및 pH 변화를 측정하였다. 그 결과로부터 공존이온상태에서의 비소 제거를 확인하였으며, 최종적으로 제거율이 우수한 충전제의 구성 및 운영 조건을 도출하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 실험재료

입상활성탄(GAC; Granular Activated Carbon)은 입자 사이즈 US Sieve No. 14~40 mesh범위의 F-400(Calgon, USA)을 사용하였다. 철(Fe(III))과 망간(Mn(II)) 용액은  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, USA) 또는  $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich, USA)를 초순수(AquaMAX™-Ultra 350, Younglin, Korea)에 용해시켜 준비하였고, 철 또는 망간 고정 활성탄은 준비된 철 또는 망간용액과 반응시켜 준비하였다.

회분식반응(batch test)에 적용된 비소(As(V)) 용액은  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  (Sigma Aldrich, USA)을 초순수에 용해시켜 준비하였다.

연속실험은 높이가 17 cm이고 지름이 6 cm인 정수기 필터 하우징(C company, Korea)을 이용하였으며, 조제수를 제조하여 적용하였다. 조제수는 비소, 철, 망

간, 그리고 칼슘을 각각 수돗물에 용해시킨 후 이들을 혼합하여 준비하였다. 이때 사용된 칼슘(Ca(II)) 용액은  $CaCl_2$  (Sigma Aldrich, USA)을 사용하였다. 조제수에서의 비소, 철, 망간 그리고 칼슘의 농도는 캄보디아 K지역의 측정된 지하수 농도를 감안하여 설정하였고, 각각의 농도는 1, 5, 1, 그리고 150 mg/L였다. 추가적으로 측정된 pH와 DOC는 6.8과 1.2 mg/L였다. 처리수 기준은 캄보디아 음용수기준 (CDWQS, Cambodia Drinking Water Quality Standard)을 고려하였는데 (RDIC, 2015; Phan et al., 2010), 비소, 철, 망간 그리고 칼슘의 캄보디아 음용수기준은 각각 0.05, 0.3, 0.4 그리고 150 mg/L였으며, pH는 6.8~8.5 이다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 개질활성탄 제조

활성탄에 존재 할 수 있는 이물질과 분진 제거를 위해 GAC 3 g에 50 mL 초순수를 넣고 약수저로 저어 5회 세척 후 오븐(WiseVe, Korea)에서 85°C로 24 hr 동안 건조시킨 후, 데시케이터(Kastech, Korea)에서 보관하였다.

철고정 활성탄(Fe-GAC)과 망간고정 활성탄(Mn-GAC)을 제조하기 위해 각각 0.1 M의 Fe(III) 수용액과 Mn(II) 수용액을 사용하였다. 철망간고정 활성탄((Fe,Mn)-GAC)은 0.05 M Fe(III) 수용액과 0.05 M Mn(II) 수용액을 사용하였다. 개질활성탄은 철 또는 망간 수용액 250 mL에 3 g의 GAC를 넣고 shaking incubator(Vision scientific, Korea)에서 25°C를 유지하였으며 파쇄를 방지하기 위해 180 rpm으로 24 시간동안 교반하면서 반응시켜 제조하였다. 24 시간 후, 개질활성탄을 분리시켜 초순수로 3번 세척하였으며, 85°C 오븐에서 24 시간동안 건조하고 데시케이터에 보관하였다.

### 2.2.2 개질활성탄 물성분석

비표면적과 총기공부피는 ASAP-2020(Micromeritics, USA)를 이용하여 분석하였다. 표면형상은 주사형 전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)을 이용하여 확인하였으며 주사형 전자현미경에 부착되어 있는 에너지 분산형 분광기(EDS: Energy Dispersive Spectrometer)를 통하여 개질활성탄 표면에 존재하는 철과 망간을 확인하였다.



### 2.2.3 As(V) 제거실험(회분식실험)

개질활성탄들의 비소제거여부를 회분식실험으로 확인하였는데, 50 mL polypropylene conical tube(Falcon, U.S.A)에 개질활성탄 0.1 mg과 30 mL의 1 mg/L As(V)를 주입하여 25°C를 유지하였으며 반응기내 개질활성탄의 파쇄를 방지하기 위해 100 rpm으로 교반하였다. 특정시간(1, 30, 60, 120, 240, 360 min)에 시료를 채취하고 0.45 μm 필터로 여과 후 수용액상의 As(V) 농도를 고주파 유도 결합 플라즈마(ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, PerkinElmer, U.S.A)로 분석하였다. 분석결과로부터 As(V) 제거능이 우수한 개질활성탄을 선정하였다.

### 2.2.4 흡착등온실험

선정된 개질활성탄(Fe-GAC)의 최대비소흡착량을 확인하기 위해 등온실험을 수행하였다. 일정량의 개질활성탄(0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.05 g)과 30 mL의 1 mg/L As(V) 용액을 50 mL polypropylene conical tube에서 반응시켰다(반응조건: 25°C로 유지하면서 200 rpm으로 15시간동안 교반). 시료 채취후 0.45 μm 필터로 여과하고 고주파 유도 결합 플라즈마로 수용액에서의 As(V) 농도를 측정하였다. 측정 결과를 두 가지 흡착등온식(Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식)으로 해석하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L C_e} \quad (1)$$

$$\log q_e = \log K_F + \log C_e^n \quad (2)$$

식 (1)과 (2)는 각각 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식의 선형방정식이다.  $q_{max}$ 는 최대흡착량(mg/g),  $q_e$ 는 평행상태로 도달한 흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 평형 후 As(V)의 잔존농도 (mg/L)이다.  $K_L$ 은 Langmuir 흡착등온상수(L/mg)이며  $K_F$ 과  $n$ 은 Freundlich 흡착계수의 무차원 상수이다.

### 2.2.5 연속실험

Fig. 1은 연속실험의 모식도이다. 조제수는 교반기(digital overhead stirrer, DAIHAN Scientific, Korea)로 균일하게 혼합해주었으며, 펌프(L/S analog modular pump, Cole-Parmer, USA)를 사용하여 일정한 유량(60 mL/min)으로 컬럼에 상향주입하였다. 또한, 부식 및 화학반응이 없는 튜빙(master flex tube, Cole-Parmer, USA)을 사용하였다. 컬럼에 충전된 활성탄 또는 개질활성탄의 양은 180 g이었으며, 조제수 주입 전에 수돗물을 1시간 동안 상향주입 시킨 후 본 실험을 수행하였다. 유출수의 잔류 비소, 철, 망간, 칼슘을 고주파 유도 결합 플라즈마로 분석하였고, DOC는 NC 3100 (Analytick Jena, Germany)로 분석하였다. 또한, 유출수의 pH(pH meter, Thermo Scientific Orin, U.S.A)를 측정하여 pH 변화를 확인하였고, 일정 간격으로 메스실린더와 스톱워치를 사용하여 유출유량을 확인하였다.

수돗물로 1 시간 동안 세척 한 단일매질 충전컬럼으로 조제수의 비소, 철, 망간, 그리고 칼슘 제거 및 pH와 DOC 변화 결과를 기초로 서로 다른 두 가지 조건의 추가실험을 진행하였다. 조제수전에 주입되는 수돗물의 주입시간을 증가시킨 단일매질 충전컬럼의 경우와 수돗물의 주입시간은 1시간으로 고정하고 두 가지 매질(Fe-GAC와 GAC)의 비율에 따른 유출수의

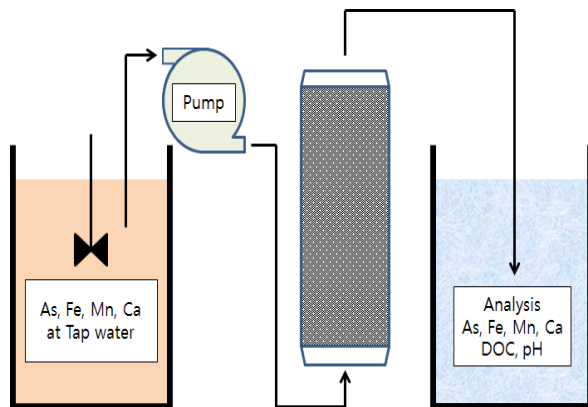


Fig. 1. Schematic drawing of column test.

pp. 001-008  
pp. 009-017  
pp. 019-031  
pp. 033-040  
pp. 041-049  
pp. 051-058  
pp. 059-067  
pp. 069-075  
pp. 077-085  
pp. 087-097  
pp. 099-104  
pp. 105-111

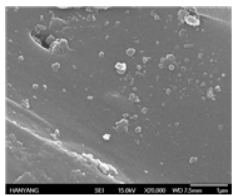
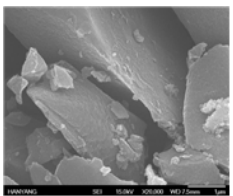
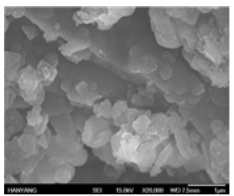
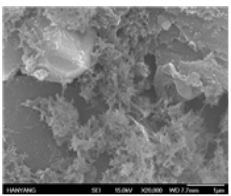
비소, 철, 망간, 그리고 칼슘의 농도들과 pH 및 DOC 변화 결과를 확인하였다. 두 가지 매질의 Fe-GAC: GAC 비율은 2:8(36 g: 144 g), 5:5(90 g: 90 g), 그리고 8:2(144 g: 36 g)을 적용하였고, 컬럼 하단에 Fe-GAC를 채우고 그 위에 GAC를 채워 유입수가 Fe-GAC를 먼저 접촉하도록 하여 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 활성탄 및 개질활성탄의 물성

표면적 및 총기공부피는 GAC에 비해 개질활성탄(Fe-GAC, Mn-GAC, (Fe,Mn)-GAC)이 작은 것을 알 수 있었다. 하지만, 중세기공의 경우에는 미비하지만 개질에 따라 증가하는 경향을 보였다. 망간을 고정시킨 활성탄(Mn-GAC)의 표면적 및 총기공부피 감소는 철을 고정시킨 활성탄(Fe-GAC)보다 상대적으로 작았다. 또한, Fe-GAC의 표면적 및 총기공부피의 감소가 가장 컸다. SEM 사진은 개질에 따라 활성탄 표면에 작은 덩어리들이 존재하고 있음을 보여주었으며, EDS 결과는 철과 망간이 주된 원소인 덩어리들이 존재하고 있음을 알려 주었다. 특히, 상대적으로 적은 양의 망간이 활성탄 표면에 고정되어 있음도 알 수 있었다. 또한, 철과 망간의 동일 농도로 반응시켜 제조한 (Fe,Mn)-GAC의 경우, 철의 비율이 높은 것으로 보아 GAC는 망간보다 철에 대한 선택도가 높다는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Characteristics of GAC and modified GACs

|  | GAC   | Fe-GAC  | Mn-GAC   | (Fe,Mn)-GAC   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
|--|---|---|--|---|------|---|------|-------|-------|--|-----|--|---|------|---|------|----|-----|-------|-------|--|-----|--|---|------|---|------|----|-----|-------|-------|--|-----|--|---|------|---|------|----|------|----|-----|-------|-------|
| BET surface area (m <sup>2</sup> /g)   | 983.32  | 750.95  | 931.81   | 799.83  |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g) | 0.56  | 0.42  | 0.53   | 0.45  |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Mesopore volume (cm <sup>3</sup> /g)   | 0.09  | 0.12  | 0.11   | 0.12  |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Micropore volume (cm <sup>3</sup> /g)  | 0.47  | 0.30  | 0.42   | 0.38  |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| SEM images                             |    |  |  |  |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| EDS (%)                                | <table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">Wt%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>71.5</td></tr> <tr><td>O</td><td>28.5</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.0</td></tr> </tbody> </table> | Wt%   |  | C   | 71.5 | O | 28.5 | Total | 100.0 | <table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">Wt%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>75.2</td></tr> <tr><td>O</td><td>21.4</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>3.4</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.0</td></tr> </tbody> </table> | Wt% |  | C | 75.2 | O | 21.4 | Fe | 3.4 | Total | 100.0 | <table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">Wt%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>77.4</td></tr> <tr><td>O</td><td>22.2</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.4</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.0</td></tr> </tbody> </table> | Wt% |  | C | 77.4 | O | 22.2 | Mn | 0.4 | Total | 100.0 | <table border="1"> <thead> <tr><th colspan="2">Wt%</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>C</td><td>58.2</td></tr> <tr><td>O</td><td>30.4</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>11.2</td></tr> <tr><td>Mn</td><td>0.2</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.0</td></tr> </tbody> </table> | Wt% |  | C | 58.2 | O | 30.4 | Fe | 11.2 | Mn | 0.2 | Total | 100.0 |
| Wt%                                    |   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| C                                      | 71.5  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| O                                      | 28.5  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Total                                  | 100.0   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Wt%                                    |   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| C                                      | 75.2  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| O                                      | 21.4  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Fe                                     | 3.4   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Total                                  | 100.0   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Wt%                                    |   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| C                                      | 77.4  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| O                                      | 22.2  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Mn                                     | 0.4   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Total                                  | 100.0   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Wt%                                    |   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| C                                      | 58.2  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| O                                      | 30.4  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Fe                                     | 11.2  |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Mn                                     | 0.2   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |
| Total                                  | 100.0   |   |  |   |      |   |      |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |     |       |       |  |     |  |   |      |   |      |    |      |    |     |       |       |

#### 3.2 As(V) 제거실험(회분식실험)

회분식 반응기에서 수행된 As(V) 제거 결과, Fe-GAC, (Fe,Mn)-GAC, GAC, Mn-GAC 순으로 As(V) 제거율이 높았으며, Fe-GAC와 (Fe,Mn)-GAC는 캄보디아의 먹는물 비소수질기준인 0.05 mg/L(CDWQS)를 만족시켰다. GAC와 Mn-GAC는 360 min 동안 교반하였지만 캄보디아의 먹는물 비소수질기준을 만족시키지 못하였고, Fe-GAC는 교반시간 30 분 만에 100 % 제거율을 보여 비소제거에 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다. GAC보다 Fe-GAC가 우수한 비소제거능력을 보이는 결과는 다른 연구 그룹의 결과와 동일하였다(Vitela-Rodriguez and Rangel-Mendez, 2013; Zhang et al., 2007).

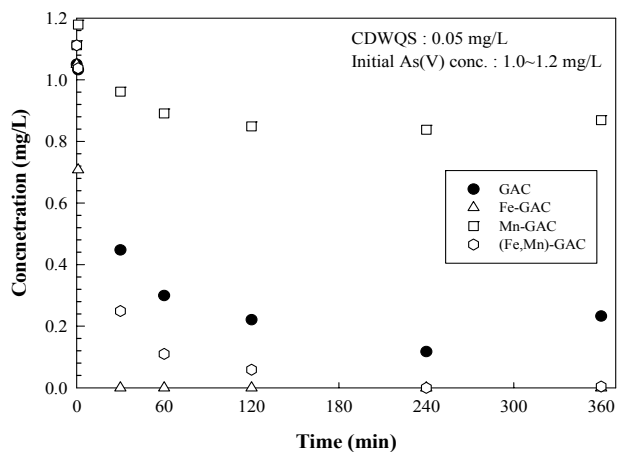


Fig. 2. Arsenate removals by GAC and modified GACs.



또한, Chang et al.(2006)는 망간이 코팅된 모래(MCS, Manganese-coated sand)를 제조하여 연속실험으로 통해 As(III)를 As(V)로 90 %이상 산화시켰다고 발표하였다. Lee et al.(2009)은 Fe와 Mn 산화물로 코팅된 입자활성탄(FMOCG)을 이용하여 비소제거 회분식실험을 수행하였는데, 0.1 g의 FMOCG로 약 0.9 mg As(III)를 제거하였다고 발표하였다. 따라서 (Fe,Mn)-GAC는 용액상의 As(III)를 As(V)로 산화시키고 동시에 흡착제거도 가능할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 가장 효율적인 As(V) 제거를 보인 Fe-GAC를 선정하여 추가적인 실험을 수행하였다.

### 3.3 As(V)제거의 흡착등온

GAC와 Fe-GAC의 흡착등온실험을 통해 비소 최대흡착량을 구하였다. 흡착등온실험결과를 Fig. 3에 나타내었고, 계산되어진 상수들을 Table 2에 나타내었다.

As(V)의 GAC와 Fe-GAC 흡착은 Freundlich model보다 Langmuir model로 해석되는 것이 적합함을 알 수 있었다. 최대흡착량( $q_{max}$ )은 Fe-GAC는 3.49 mg/g, GAC는 2.24 mg/g으로 Fe-GAC가 GAC보다 최대흡착량이 높음을 확인하였다.

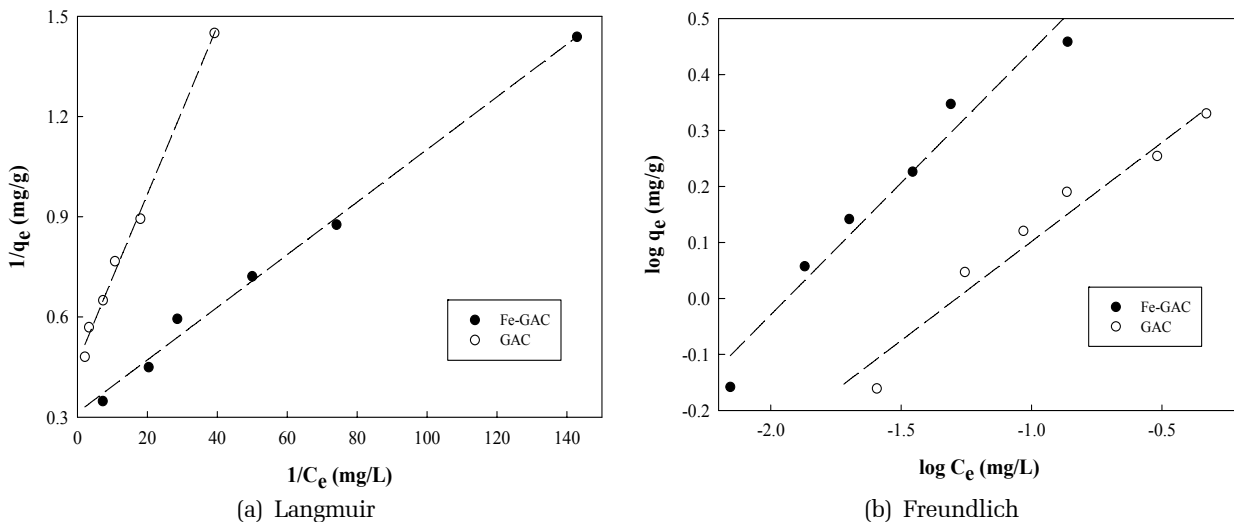


Fig. 3. Adsorption isotherms for As(V) with either GAC or Fe-GAC.

Table 2. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms

|        | Langmuir model |                         |                          | Freundlich model |        |        |
|--------|----------------|-------------------------|--------------------------|------------------|--------|--------|
|        | R <sup>2</sup> | K (L mg <sup>-1</sup> ) | qm (mg g <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup>   | K      | 1/n    |
| Fe-GAC | 0.9836         | 32.6951                 | 3.4902                   | 0.9591           | 6.6955 | 0.4077 |
| GAC    | 0.9617         | 16.4833                 | 2.2385                   | 0.9478           | 2.6707 | 0.3165 |

Arcibar-Orozco et al.(2014)는 500 mg의 GAC(F-400)와 10 mL의 3M Fe(III) 수용액(FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)을 사용하여 shaking incubator에서 CF-MP(Calgon Filtrasorb-400 Modified Carbons)을 제조하여, CF-MP의 As(V) 최대흡착량이 2.45 mg/g라고 보고하였다. 본 연구에서 제조된 Fe-GAC(3 g의 GAC와 250 mL의 0.1 M Fe(III)의 반응으로 합성)는 활성탄 g 당 Fe(III) 양이 더 낮았음에도 As(V) 최대흡착량은 3.49 mg/g으로 CF-MP보다 높았다. Sigrist et al.(2014)은 고농도의 철 수용액은 오히려 활성탄의 총기공부피 또는 기공크기를 감소시켜 As(V)의 흡착을 감소시킬 수 있다고 보고하였다. 따라서 Fe-GAC의 상대적으로 높은 As(V) 최대흡착량은 CF-MP 합성을 위한 활성탄 g 당 Fe(III) 양보다 최적화되었기 때문인 것으로 사려 된다. 참고로 As(V) 최대흡착을 위한 최적 철 수용액의 농도관련 실험은 연구범위에 포함시키지 않았다.

### 3.4 조제수 처리를 위한 연속실험

GAC 또는 Fe-GAC만으로 충전된 컬럼을 이용한 비소, 철, 망간, 그리고 칼슘 제거 실험을 수행하였고, 유출수에서의 DOC 및 pH 변화를 관찰하여 그 결과를

pp. 001-008  
pp. 009-017  
pp. 019-031  
pp. 033-040  
pp. 041-049  
pp. 051-058  
pp. 059-067  
pp. 069-075  
pp. 077-085  
pp. 087-097  
pp. 099-104  
pp. 105-111

Fig. 4에 나타내었다.

조제수에 철, 망간, 칼슘 등이 공존함에도 불구하고 Fe-GAC로 충전된 컬럼은 비소를 효과적으로 제거할 수

있음을 확인하였다. 다른 공존 이온들(철, 망간, 칼슘)을 제외한 비소만 고려한 경우, 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족시킬 수 있는 유출수량은 약 32.4 L였다.

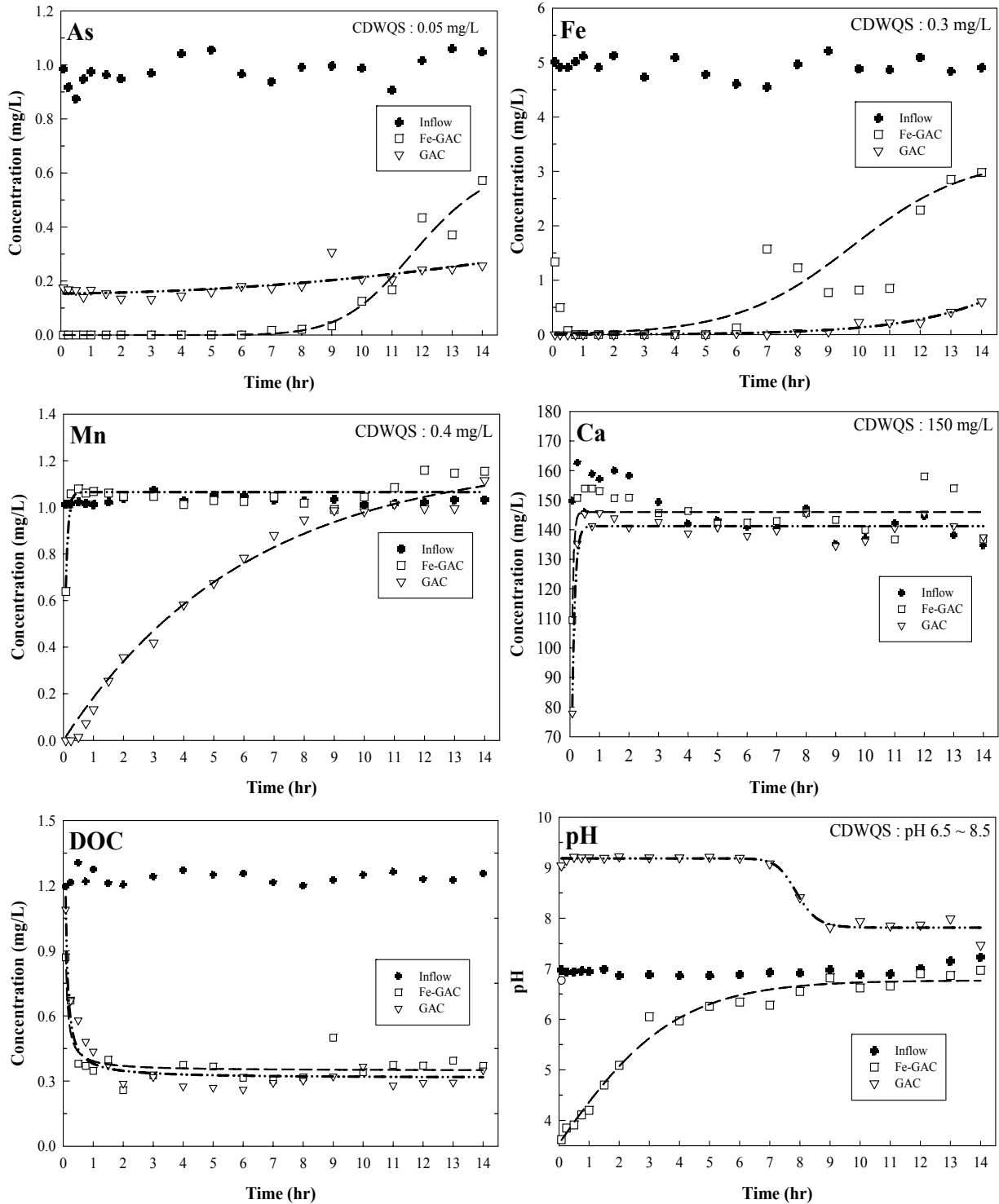


Fig. 4. The results using column filled with the single media(GAC or Fe-GAC).



하지만, 철과 망간의 경우에는 Fe-GAC로 충전된 컬럼보다 GAC로 충전된 컬럼에 의한 철과 망간의 제거율이 높게 관찰되었다. 철의 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족할 수 있는 수량은 GAC 컬럼과 Fe-GAC 컬럼을 적용한 경우에, 각각 43.2 L와 21.6 L였다. 망간의 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족할 수 있는 수량은 GAC 컬럼은 7.2 L였지만 Fe-GAC 컬럼은 망간을 거의 제거하지 못하였다. Mondal et al.(2008)은 회분식반응기에서의 GAC-Fe( $Fe^{+3}$  impregnated activated carbon)를 이용한 Fe와 Mn 제거실험을 수행하였는데, 중성인 수용액상에서 Fe가  $FeOO^-$ 로 음전하를 띠기 때문에 높은 Fe 제거율이 관찰되었다고 설명하였고 Mn은 음전하를 띠지 않기 때문에 그 제거율이 상대적으로 낮았다고 설명하였다. 또한, Fe가 고정된 활성탄(GAC-Fe)은 표면의 음전하밀도가 GAC보다 감소하여 제거율이 낮다고 설명하였다. 따라서 Mn과 비교하여 상대적으로 높은 Fe 제거율은 Fe가 중성에서 음전하를 띠는 형태(form)로 존재하기 때문이며, Fe-GAC가 GAC와 비교하여 상대적으로 낮은 제거율을 갖는 이유는 Fe-GAC 표면의 음전하밀도가 GAC보다 낮기 때문인 것으로 사려 된다.

칼슘제거율은 GAC와 Fe-GAC에서 미비하였고, 큰 차이를 보이지 않았다. 칼슘제거율을 증가시키는 방안으로는 컬럼내에서의 pH를 증가시키는 방안이 있다. Li et al.(2013)는 분말활성탄(PAC, powder activated carbon)을 이용하여 pH에 따른 칼슘제거실험을 수행하였다. 그 결과 pH 1~10에서는 0~2 mg/g을 제거할 수 있었지만, pH 12에서는 10 mg/g을 제거할 수 있다고 보고하였으며, pH 1~10에서 낮은 칼슘제거율을 보이는 이유는 PAC 표면의  $H^+$  밀도가 증가하여 양이온으로 존재하는 칼슘의 제거가 낮다고 설명하였다. 따라서 유입수의 pH를 증가시키거나 컬럼내에 pH를 증가시킬 수 있는 물질(예를 들어 석회암)을 추가한다면 칼슘제거율을 증가시킬 수 있을 것으로 사려 된다.

DOC는 GAC와 Fe-GAC에서 각각 67 %와 65 %의 제거율을 나타내었고, GAC와 Fe-GAC에서 차이를 보이지 않았다. Fe-GAC에서 DOC의 제거율이 감소할 것으로 예측하였는데, 큰 차이를 보이지 않은 것으로부터, Fe가 흡착 가능한 사이트(available sites on the GAC surface)와 DOC가 흡착 가능한 사이트가 독립적임을 알 수 있었다.

pH의 변화는 GAC와 Fe-GAC에서 상반된 경향을

보였다. GAC 경우, 초기에 pH 9를 유지하다가 약 7 시간 운전한 후부터 감소하기 시작하여 약 9 시간 운전 후에 pH 8정도로 유지되었다. Masrsh and Rodríguez-Reinoso(2014)는 GAC에서의 초기 높은 pH가 기공에 존재하고 있던 산소( $O_2$ )와 물( $H_2O$ )이 결합하여 수산화기( $OH^-$ )가 증가하기 때문인 것으로 보고하였다. 반면에 Fe-GAC는 초기에 약 pH 4 였으며 점차적으로 증가하여 약 6 시간 운전한 후에 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족하였다. Fe-GAC의 경우, 초기 1 시간동안 유출수에서 약 40 mg/L의 철이 검출되었는데, 이것은 Fe-GAC에 약하게 고정된 철이 용출되었기 때문인 것으로 사려 되며, 또한 이러한 철의 용출로 인해 Fe-GAC로 충전된 컬럼의 초기 pH가 낮게 측정된 것으로 판단된다(Yang et al., 2008).

비소제거 측면만 고려한다면 Fe-GAC가 효율적이며, 철제거 측면을 고려한다면 GAC가 효율적임을 알 수 있었고, pH는 6 시간 이상의 운전 후 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족시킬 수 있음을 알 수 있었다. 비소, 철 그리고 pH를 고려하였을 때 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족하는 처리수량은 GAC와 Fe-GAC로 충전된 컬럼에서 각각 0과 약 7.2 L였다. 따라서 추가적으로 기존의 컬럼 운전 전 1시간의 세척시간을 9시간으로 증가시키는 세척시간 증가에 따른 제거율과 컬럼의 충전매질로 GAC와 Fe-GAC를 적용시키는 이중매질에 따른 제거율을 평가하였다.

### 3.4.1 세척시간 증가에 따른 Fe-GAC 컬럼 결과

Fe-GAC 컬럼의 pH 안정화를 위해 세척시간을 1 시간에서 9 시간으로 증가시킨 후 유출수에서의 비소, 철, 망간, 칼슘 농도를 측정하였고, pH와 DOC 변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

비소 제거의 경우, 9 시간 세척한 Fe-GAC 충전컬럼을 이용하였을 때, 캄보디아 먹는물 수질기준에 만족한 처리수량은 약 28.8 L로 1시간 세척했을 때보다 약 3.6 L 적게 처리되었다. 하지만, 철의 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족할 수 있는 처리수량은 32.4 L로 1 시간 세척한 Fe-GAC 충전컬럼보다 10.8 L 많게 처리되었고, 망간의 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족할 수 있는 처리수량도 0.9 L로 향상되었다. 또한, pH의 경우, 9시간 세척한 Fe-GAC 충전컬럼은 운전 시작 후 30분부터 캄보디아 먹는물 수질기준에 만족하였는데, 이러한 결과는 1시간 동안 세척한 Fe-GAC 충전컬럼보다 5시간 빠르게 캄보

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111

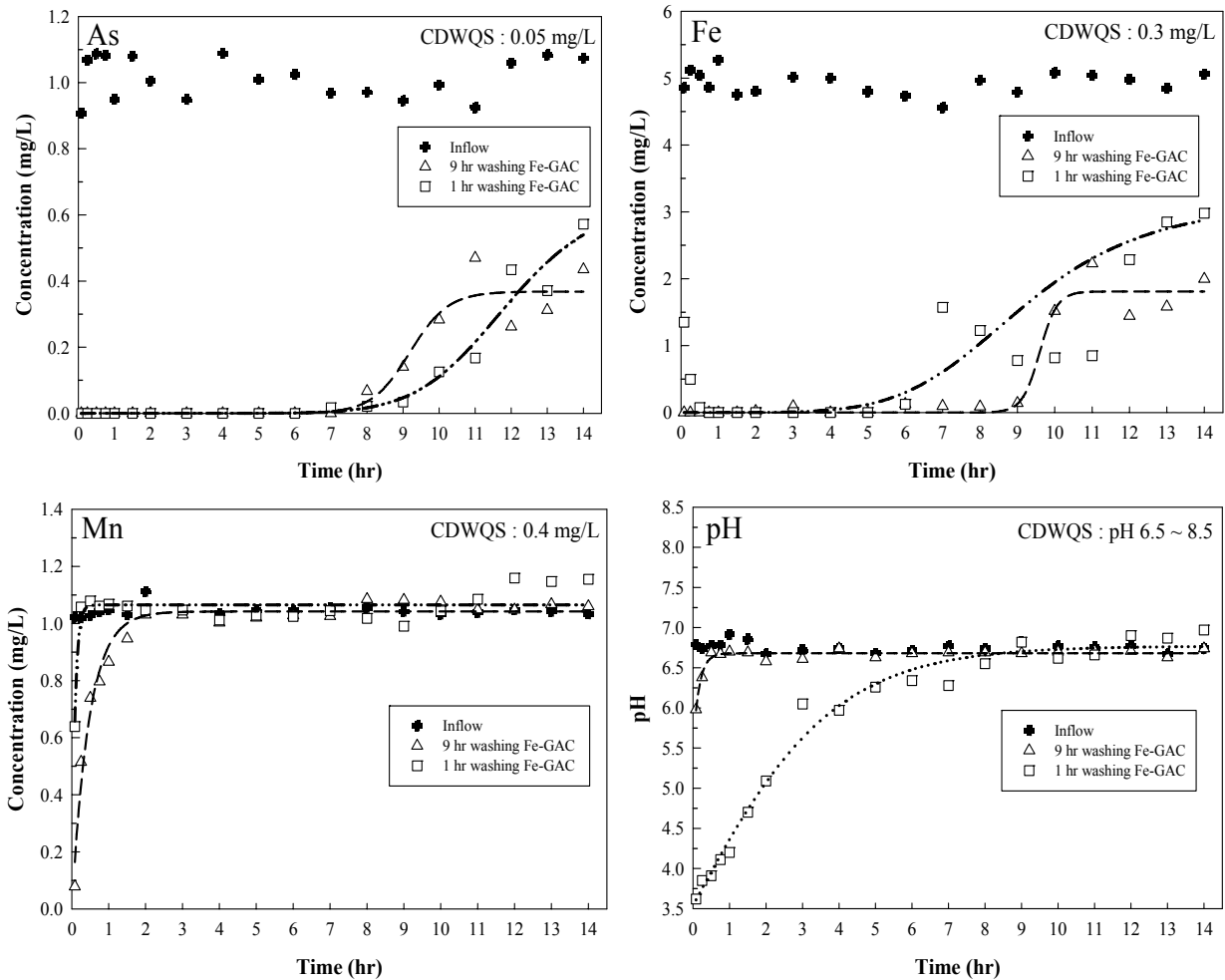


Fig. 5. Comparisons of Fe-GAC column with different pre-washing time.

아 먹는물 수질기준을 만족하는 영역에 도달한 것이다. 따라서 세척시간 증가로 Fe-GAC에 용출될 수 있는 Fe가 유출됨으로써 비표면적과 총기공부피 증가로 흡착 될 수 있는 사이트가 확보(available sites for Fe and Mn)된 것으로 사려 되며, 이는 철과 망간 제거효율이 향상되었지만 비소 제거효율은 낮아진 것으로 판단된다(Mondal et al., 2008).

세척시간이 증가하였음에도 칼슘의 제거는 미비하였으며, DOC 제거는 세척시간 증가와 상관없이 동일하였다.

결론적으로, 비소, 철 그리고 pH를 고려하였을 때 9 시간 세척한 Fe-GAC 충전컬럼의 캄보디아 먹는 수질 기준을 만족하는 처리수량은 약 27.2 L였다. 따라서, 세척시간 증가만으로도 처리수량을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

### 3.4.2 GAC와 Fe-GAC로 이루어진 이중매질 연속실험 결과

비소에 대한 우수한 제거율을 가지는 Fe-GAC와 철에 대한 우수한 제거율을 가지는 GAC로 이루어진 이중매질 연속실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

결과로부터, Fe-GAC와 GAC를 질량비 2:8 (36 g: 144 g)로 충전된 컬럼이 가장 효율적임을 알 수 있었다. 세부적으로 살펴보면, 비소, 철 그리고 망간의 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족시킬 수 있는 처리수량은 각각 32.4 L, 39.6 L 그리고 0.9 L였다. Mondal et al.(2008)은 GAC 표면의 음전하밀도가 Fe가 고정된 활성탄(GAC-Fe)보다 높다는 발표를 통해 GAC의 질량비가 정량적으로 높을수록 Fe와 Mn 제거율이 향상됨을 사려 된다. 또한 pH 경우에는 운전시간 초기에 캄



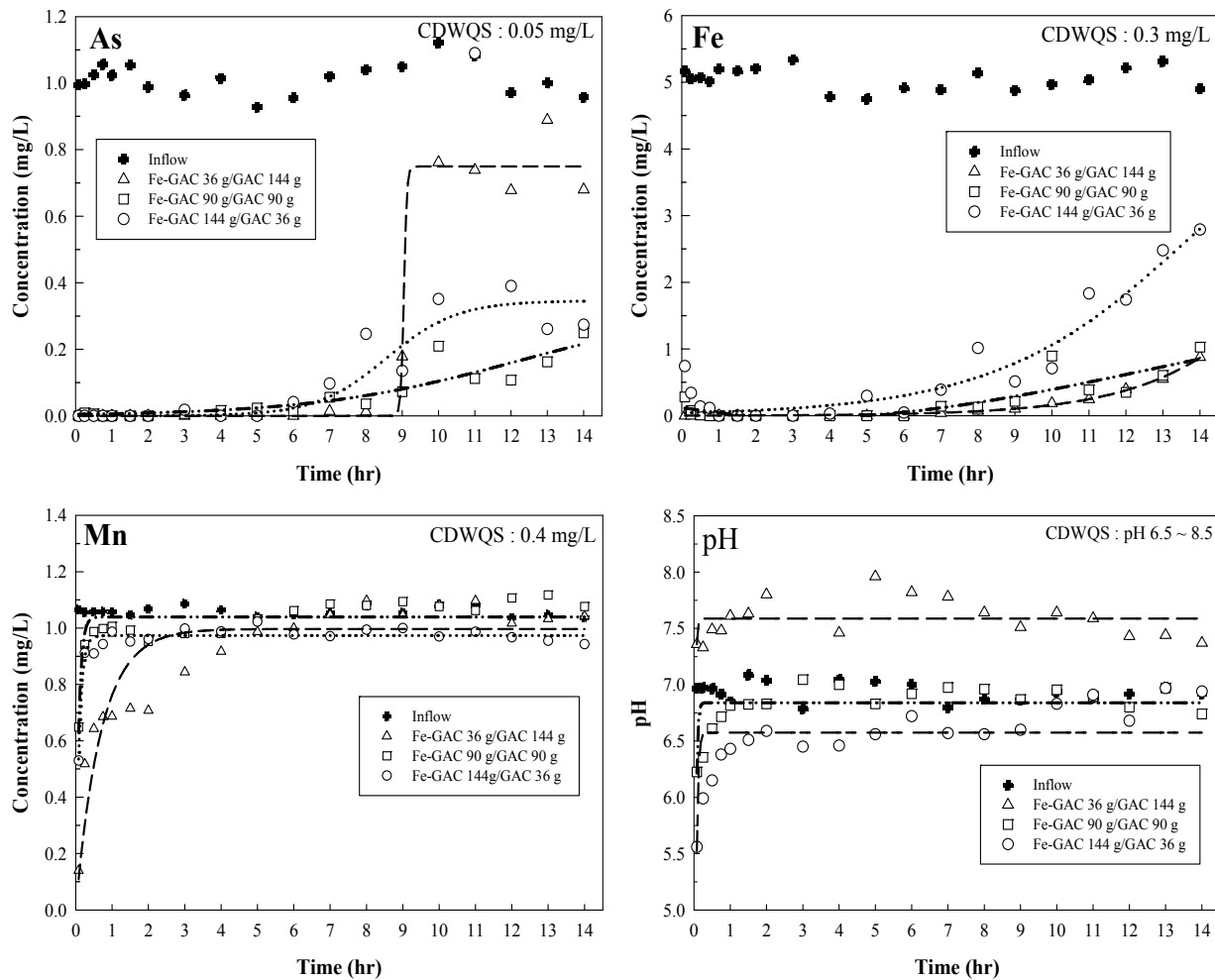


Fig. 6. The results of column filled with different ratio of Fe-GAC and GAC.

보디아 먹는물 수질기준을 만족시켰다. 칼슘제거는 미비했으며, DOC 제거는 질량비와 상관없이 동일하였다.

비소, 철 그리고 pH를 고려하였을 때 Fe-GAC와 GAC를 2:8로 충전한 컬럼의 캄보디아 먹는물 수질기준을 만족하는 처리수량은 약 32.4 L였으며, 본 연구에서 수행된 다른 조건들보다 가장 많은 처리수량을 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구의 개질활성탄을 이용하여 As(V) 및 캄보디아 인공오염지하수 제거에 대한 연구 및 평가의 결론은 다음과 같다.

1) 철 및 망간으로 개질함에 따라 활성탄의 표면적

및 총기공부피가 감소함을 알 수 있었으며, Fe-GAC의 표면적과 총기공부피가 가장 작았다.

2) 회분식 반응 실험 결과, 비소제거가 Fe-GAC, (Fe,Mn)-GAC, GAC, Mn-GAC 순으로 우수함을 알 수 있었다. Fe-GAC와 (Fe,Mn)-GAC는 캄보디아 먹는물 비소수질기준인 0.05 mg/L를 만족시켰으며, 특히 Fe-GAC는 교반시간 30 분 만에 100 % 제거율을 보였다.

3) 흡착등온 실험결과, 비소의 Fe-GAC 흡착은 Langmuire model로 해석될 수 있었으며, Fe-GAC와 GAC의 비소 최대흡착량( $q_{max}$ )은 각각 3.49 mg/g와 2.24 mg/g임을 알 수 있었다.

4) 비소, 철, 망간, 칼슘으로 오염된 수돗물 처리를 위한 연속실험 결과, 비소는 공존이온 상태에서도 상대적으로 Fe-GAC에 의해 효율적으로 제거되었다. 철은 GAC에 의해 효율적으로 제거됨을 알 수 있었다.

망간 및 칼슘의 제거는 미비하였으며, DOC 제거는 Fe-GAC와 GAC에서 동일하게 제거되었다.

5) 공존이온 상태에서 비소, 철 그리고 pH를 고려하였을 때 Fe-GAC와 GAC를 2:8로 충전한 컬럼이 가장 많은 처리수량을 확보할 수 있었으며, 캄보디아 먹는 물 수질기준을 만족하는 처리수량은 약 32.4 L였다.

## 사 사

본 연구는 (사)국경 없는 과학기술자회(과제번호:2013043230)와 한국연구재단(NRF-2011-0010050)의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Alonso, D.L., Latorre, S., Castillo, E., Brandão, P.F.B. (2014) Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review, *Environmental Pollution*, 186, pp. 272-281
- Arcibar-Orozco, J.A., Josue, D.B., Rios-Hurtado, J.C., Rangel-Mendez, R. (2014) Influence of iron content, surface area and chare distribution in the arsenic removal by activated carbons, *Chemical Engineering Journal*, 249, pp. 201-209
- Brammer, H., Ravenscroft, P. (2009) Arsenic in groundwater: A threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia, *Environment International*, 35, pp. 647-654
- Chang, Y.Y., Kim, K.S., Jung, J.J., Lee, S.M., Yang, J.K., Park, J.K. (2005) Preparation of Iron-Coated Sand and Arsenic Adsorption, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 27(7), pp. 697-703
- Chang, Y.Y., Kim, K.S., Song, K.H., Yang, J.K. (2006) Optimal Conditions for As(III) Removal by Filtration System Packed with Different Ratio of Iron-Coated Sand and Manganese-Coated Sand, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 28(11), pp. 1186-1191
- EPA. (2003) Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems, 816-R-014, pp. 24-74
- Gupta, V.K., Saini, V.K., Jain N. (2005) Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, pp. 55-60
- Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V.K., Ortiz, I., Marathe, K.V. (2015) Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *Journal of Environmental Management*, 162, pp. 306-325
- Jain, C.K., Singh, R.D. (2012) Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia, *Journal of Environmental Management*, 107, pp. 1-18
- Lee, H.H. (2002) Arsenic distribution characteristics of surface water and groundwater in southern Hwasun region, Doctor's Thesis, Chonnam National University
- Lee, H.Y., Yang, J.S., Choi, J.Y., Lee, S.M. (2009) Removal of As(III) and As(V) in aqueous Phases by Fe and Mn Oxides Coated Granular Activated Carbon, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 31(8), pp. 619-626
- Li, G., Shang, J., Wang, Y., Li, Y., Gao, H. (2013) Effect of calcium on adsorption capacity of powdered activated carbon, *Journal of Environmental Sciences*, 25(Suppl.), S101-S105
- Masrsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2014) Activated Carbon, ELSEVIER, NJ USA, pp. 188
- Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B. (2008) Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe+3 impregnated activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 150, pp. 695-702
- Phan, K., Sthiannopkao, S., Kim, K.W., Wong, M.H., Sao, V., Hashim, J.H., Yasin, M.S.M., Aljunid, S.M. (2010) Health risk assessment of inorganic arsenic intake of Cambodia residents through groundwater drinking pathway, *Water research*, 44, pp. 5777-5788
- Polya, D.A., Berg, M., Gault, A.G., Takahashi, Y. (2008) Arsenic in groundwaters of South-East Asia: With Emphasis on Cambodia and Vietnam, *Applied Geochemistry*, 23, pp. 2968-2976
- Ruiping, Liu., Lihua, S., Jihui, Q., Guibai, L. (2009) Arsenic removal through adsorption, sand filtration and ultrafiltration: In situ precipitated ferric and manganese binary oxides as adsorbents, *Desalination*, 249, pp. 1233-1237
- Resource Development International Cambodia, rdic.org (October 10, 2015)
- Sigrist, M.E., Brusa, L., Beldomenico, H.R., Dosso, L., Tsendra, O.M., González, M.B., Pieck, C.L., Vera, C.R. (2014) Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, pp. 927-934
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters.



- Applied Geochemistry, 17, pp. 517-568
- Vibol, S., Hashim, J.H., Sarmani, S. (2015) Neurobehavioral effects of arsenic exposure among secondary school children in the Kandal Province, Cambodia, Environmental Research, 137, pp. 329-337
- Vitela-Rodriguez, A.V., Rangel-Mendez, J.R. (2013) Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles, Journal of Environmental Management, 114, pp. 225-231.
- Yang, J.K., Lee, N.H., Lee, S.M. (2008) Evaluation of the Removal Properties of Cu(II) by Fe-Impregnated Activated Carbon Prepared at Different pH, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, (30)3, pp. 341-351
- Zhnag, G., Qu, J., Liu, H., Liu, R., Wu, R. (2007) Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal, Water research, 41, pp. 1921-1928

pp. 001-008

pp. 009-017

pp. 019-031

pp. 033-040

pp. 041-049

pp. 051-058

pp. 059-067

pp. 069-075

pp. 077-085

pp. 087-097

pp. 099-104

pp. 105-111